



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0093158  
 (43) 공개일자 2012년08월22일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C07D 493/08</i> (2006.01) <i>C07D 319/06</i> (2006.01)<br/> <i>C08G 18/00</i> (2006.01) <i>C08G 63/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7005896</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년09월27일<br/>             심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년03월06일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2010/050387</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/038337<br/>             국제공개일자 2011년03월31일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>             61/246,102 2009년09월26일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>세계티스, 인코포레이티드.</b><br/>             미국 미네소타 55427 골든 벨리 멘델슨 애비뉴 노스 680</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>셀리포노프, 세르게이</b><br/>             미국 미네소타 55446 폴리마우스 머리맥 레인 노스 4625<br/> <b>초우, 닝</b><br/>             미국 미네소타 55108 세인트 폴 길스 애비뉴 1234<br/> <b>멀렌, 브라이언 다니엘</b><br/>             미국 미네소타 55447 폴리마우스 잔지바르 레인 노스 2220</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>강명구</b></p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 발명의 명칭 **케탈 락톤 및 옥소카르복실릭 케탈과 트리메틸을 화합물의 입체특이성 부가물, 이를 포함하는 중합체, 제조 방법, 및 이의 용도**

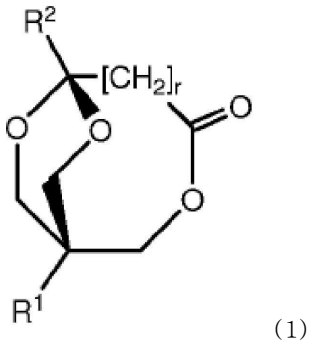
**(57) 요약**

케탈 락톤 및 그러한 케탈 락톤을 만드는 방법이 개시된다. 또한 옥소카르복실산의 하이드록시에스테르 케탈의 단리된 시스- 및 트랜스- 입체이성질체 및 중합체 골격 내에 그러한 입체이성질체의 케탈 단위체를 가지는 중합체를 만드는 방법이 기재된다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

화학식 (1)의 화합물:

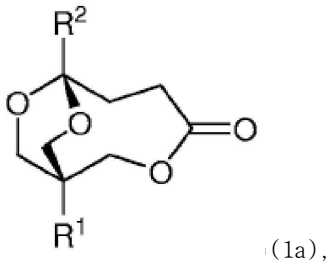


여기서

각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고,  $r$ 은 1-4임.

**청구항 2**

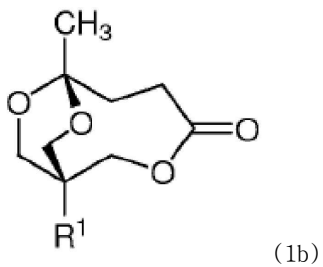
화학식 (1a)의 단리된 화합물:



여기서 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐임.

**청구항 3**

화학식 (1b)의 단리된 화합물:



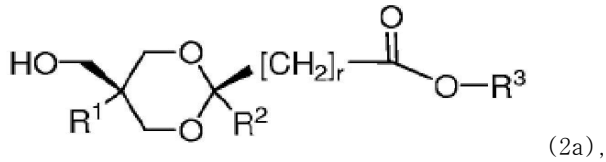
여기서  $R^1$ 은 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐임.

**청구항 4**

중합체 및 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 중합체 조성물.

**청구항 5**

화학식 (2a)의 단리된 화합물:



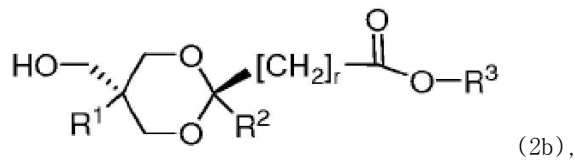
여기서

각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고,

$R^3$ 는 각각 선택적으로 1-2 두 개의 유리 하이드록실 기를 가지는 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, 또는 C2-10 알킬옥시알킬렌 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌 옥시알킬렌임.

#### 청구항 6

화학식 (2b)의 단리된 화합물



여기서

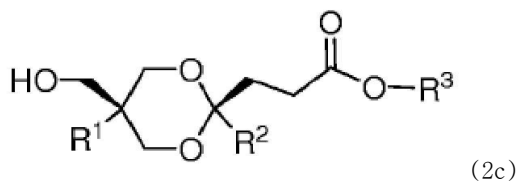
r은 1-4이고,

각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고,

$R^3$ 은 각각 선택적으로 1-2 두 개의 유리 하이드록실 기를 가지는 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, 또는 C2-10 알킬옥시알킬렌 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌 옥시알킬렌임.

#### 청구항 7

화학식 (2c)의 단리된 화합물:



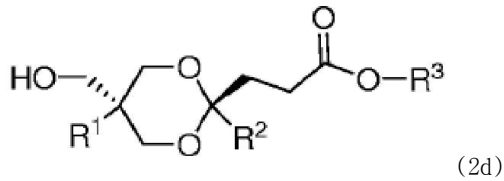
여기서

각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고

$R^3$ 은 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌임.

#### 청구항 8

화학식 (2d)의 단리된 화합물:



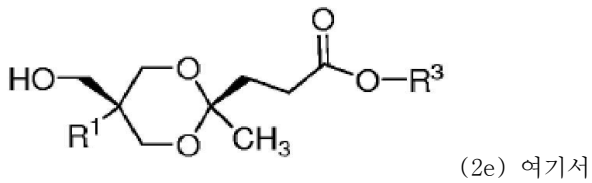
여기서

각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고

$R^3$ 는 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌임.

**청구항 9**

화학식 (2e)의 단리된 화합물:

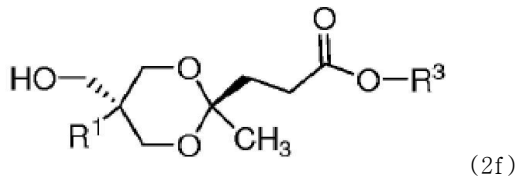


$R^1$ 는 C1-10 알킬이고,

$R^3$ 는 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌임.

**청구항 10**

화학식 (2f)의 단리된 화합물:



여기서

$R^1$ 는 C1-10 알킬이고,

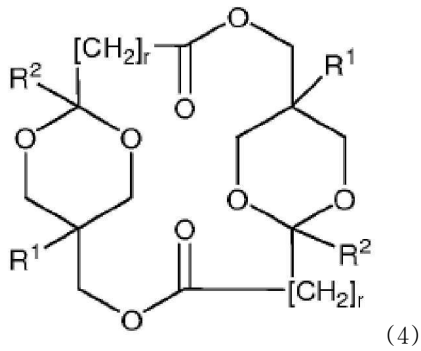
$R^3$ 는 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌임.

**청구항 11**

중합체 및 제5항 내지 제10항의 화합물 중 어느 하나를 포함하는 중합체 조성물.

**청구항 12**

화학식 (4)의 화합물:



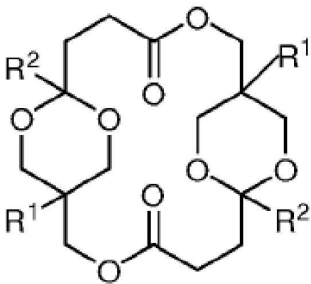
여기서

각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고

$r = 1-4$ 임

**청구항 13**

화학식 (4a)의 화합물:



여기서 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐임

**청구항 14**

중합체 및 제12항 내지 제13항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 중합체 조성물.

**청구항 15**

제2항의 화합물 및 제3항의 화합물을 포함하는 조성물, 여기서 제3항의 화합물의 양에 대한 제2항의 화합물의 양의 비율은 0 및 0.35 사이의 범위임.

**청구항 16**

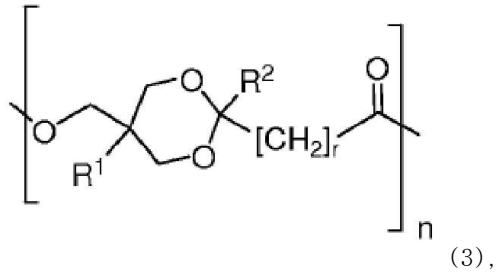
제2항의 화합물 및 제3항의 화합물을 포함하는 조성물, 여기서 제2항의 화합물의 양에 대한 제3항의 화합물의 양의 비율은 0 및 0.35 사이의 범위임.

**청구항 17**

중합체 및 제15항 또는 제16항의 조합을 포함하는 중합체 조성물.

**청구항 18**

화학식 (3)의 케탈 단위체를 포함하는 중합체:



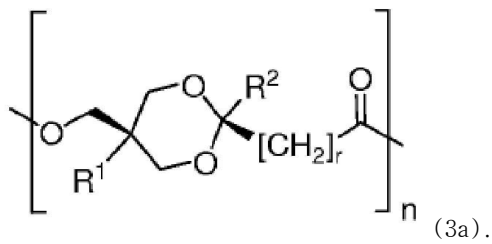
여기서

r은 1-4이고,

각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고,

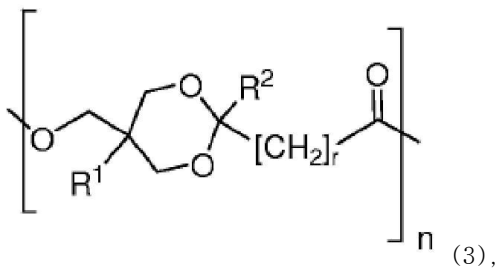
n은 2 이상이고;

여기서 화학식 (3)의 단위체의 적어도 약 60 mol%은 화학식 (3a)의 시스-이성질체 단위체임:



**청구항 19**

화학식 (3)의 케탈 단위체를 포함하는 폴리에스테르:



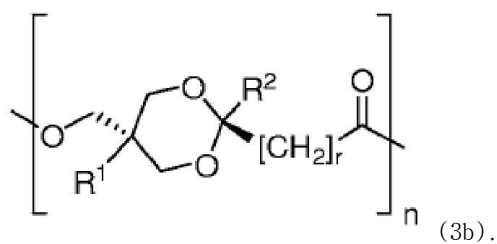
여기서

r은 1-4이고,

각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고,

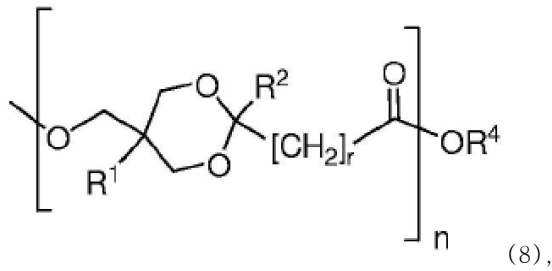
n은 2 이상이고;

여기서 화학식 (3)의 단위체의 적어도 약 60 mol%는 화학식 (3b)의 트랜스-이성질체 단위체임:



**청구항 20**

화학식 (8)의 단위체를 포함하는 중합체:



여기서

r은 1-4이고,

각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고,

n은 2 이상이고;

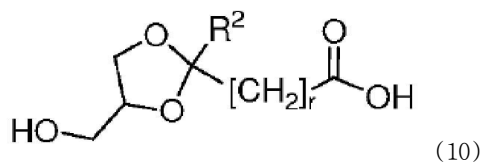
R<sup>4</sup>는 C1-10 직선형, 분지형 사슬, 또는 사이클릭 지방족 기, C2-6 직선형, 분지형 사슬, 또는 1-2개 이중 결합을 가지는 사이클릭 지방족 기, C6-10 사이클릭 방향족 기, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌 옥시알킬렌이고 여기서 전술된 이들 각각은 치환되지 않거나 또는 1-2개 하이드록시 기, 1-2개 (C1-3 알킬)카르보닐 기, 1-2개 (C1-6)알킬카르보닐 기, 1-2개 (메트)아크릴로일 기, 또는 이들 중의 조합으로 치환될 수 있음.

#### 청구항 21

제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 2 내지 6개 하이드록실 기를 가지는 폴리하이드릭 알코올로부터 유래된 또 다른 폴리에스테르 단위체, C1-36 지방족 또는 C6-36 방향족 디카르복실릭 또는 트리카르복실산 또는 이의 반응성 유도체, 하이드록실화 카르복실산 또는 이의 에스테르 또는 락톤, 하이드록실-말단 선형 또는 분지형 폴리에테르, 폴리에스테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 다당류, 폴리(3-하이드록시알카노에이트), 폴리락테이트, 폴리글라이콜라이드, 폴리(코-락테이트/글라이콜레이트), 또는 이들 중의 조합을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 하이드록시-에스테르로부터 유래된 화학식 (10)의 다른 케탈 단량체 단위체 또는 이의 반응성 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체:



여기서 r은 1-4이고 R<sup>2</sup>는 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐임.

#### 청구항 23

제18항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 둘 내지 여섯 개의 하이드록실 기, 이소시아네이트 기, (메트)아크릴로일 기, 또는 (메트)알릴 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 24

제18항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 추가적인, 상이한 중합체, 중합체 부가물, 또는 이들 중의 조합을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체.

#### 청구항 25

제18항 내지 제 항 중 임의의 항의 어느 한 중합체 또는 이의 조성물을 포함하는 제품

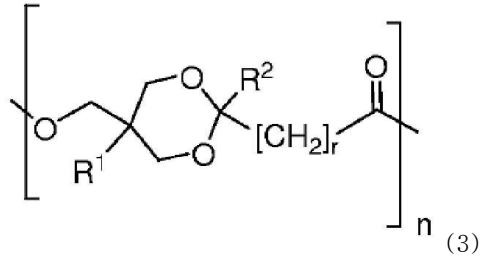
**청구항 26**

제18항 내지 제24항 중 어느 한 항의 어느 한 중합체 또는 이의 조성물을 포함하는 폼.

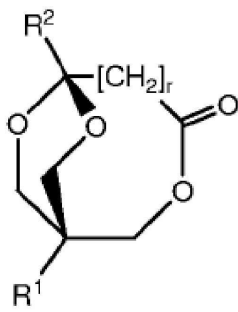
**청구항 27**

다음 단계를 포함하는 화학식 (1)의 화합물을 제조하기 위한 방법

양성자성 촉매의 존재에서 물을 제거하면서 화학식 (3)의 화합물을 가열하는 단계;



화학식 (1)의 화합물을 증류하는 단계



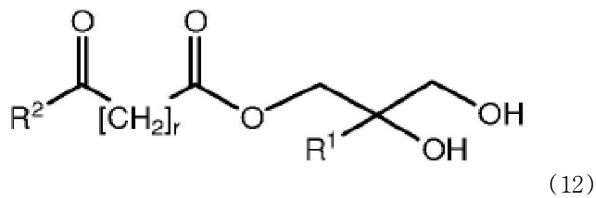
여기서

각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, r은 1-4임. 그러한 중합체는 적어도 2를 포함할 수 있음

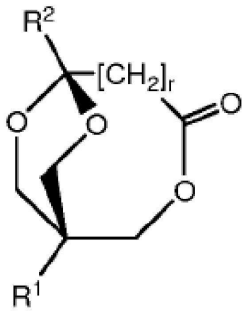
**청구항 28**

다음 단계를 포함하는 화학식 (1)의 화합물을 제조하기 위한 방법

물의 제거와 함께 충분한 열에서 화학식 (12)



의 에스테르화된 옥소카르복실산을 가열하여 화학식 (1)의 락톤을 형성하는 단계.



(1)

여기서

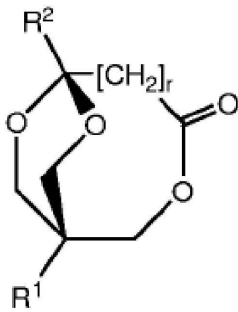
r은 1-4이고, 및

각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐임.

**청구항 29**

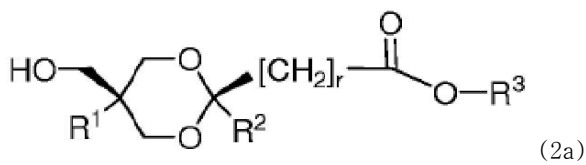
다음 단계를 포함하는 화학식 (2a)의 화합물을 제조하기 위한 방법

화학식 R<sup>3</sup>-OH의 하이드록시 화합물의 존재하의 염기성 조건하에 화학식 (1)



(1)

의 화합물을 트랜스에스테르화하여 화학식 (2a)의 화합물을 형성하는 단계



(2a)

여기서

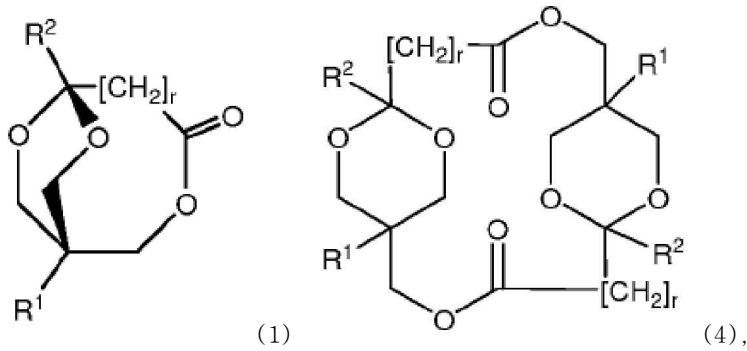
각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고,

r은 1-4이고,

R<sup>3</sup>은 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시 알킬렌, 또는 3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌임.

**청구항 30**

제 항의 화합물(1) 또는 화학식 (4)의 화합물의 리빙 중합반응에 의해 수득된 중합체 조성물:



여기서

각각의  $R^1$  및  $R^2$ 은 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, 및  $r$ 은 1-4임.

**청구항 31**

제30항에 있어서, 중합체는 또 다른 락톤, 락타이드, 글라이콜라이드, 비스-락톤, 디옥사논, 디옥세파논 단량체, 트리메틸렌 카르보네이트, 또는 디메틸렌 카르보네이트의 추가적인 존재에서 리빙 중합반응으로부터 유래된 단위체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 중합체 조성물.

**청구항 32**

제30항 내지 제31항 중 어느 한 항의 중합체를 포함하는 제품.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 분야

[0002] 본 발명은 일반적으로 케탈 화합물, 및 더욱 상세하게는 옥소카르복실산의 케탈 에스테르, 이의 제조 방법, 및 이의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

[0003] 배경

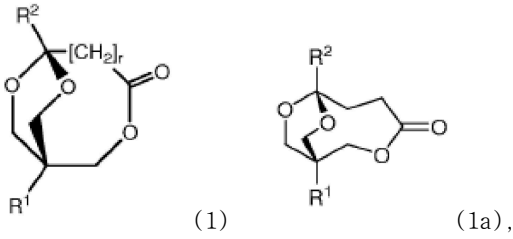
[0004] 많은 공지의 화학 제품 가령, 계면활성제, 가스제, 용매, 및 중합체는 현재 재생할 수 없는, 고가의, 석유-유래 또는 천연 가스-유래 원료 화합물로부터 제조된다. 높은 원료 물질 비용 및 미래의 공급 불확실성으로 인해 저렴하고, 재생가능한 생물자원(biomass)-유래 원료로부터 그리고 단순한 화학적 방법에 의해 만들 수 있는 제품 및 다른 화학 제품의 발견 및 개발에 대한 필요가 있다. 화학 공정을 위한 원료로서 재생가능한 자원을 이용하는 것은 현재 화학 산업에서 사용되는 재생할 수 없는 화석 연료에 대한 수요를 감소시키고 가장 주목할 만한 온실 가스인 이산화탄소의 전반적인 생성을 감소시킬 것이다.

[0005] 계면활성제, 가스제, 용매, 중합체, 등과 같은 흔히 사용되는 화학 제품을 화학적 구성 성분의 원천으로서 재생가능한 원료로부터 제공하는 것이 바람직하다. 추가적으로 화학적으로 및 열적으로 안정한 화학적 구성 성분에 대한 수요가 존재한다. 또한 화학적 구성 성분이 연속적인 반응을 위해 복수의 관능기를 가지는 것이 추가적인 장점이 될 것이다. 더욱이, 그러한 물질을 단순하고 그리고/또는 재생산가능한(reproducible) 방법을 통해 제공하는 것이 바람직하다.

**발명의 내용**

[0006] 요약

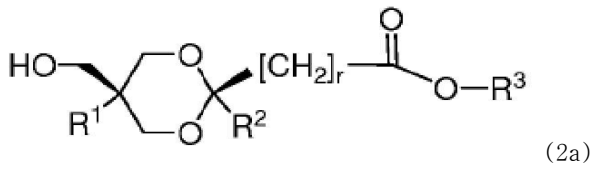
[0007] 화학식 (1), 상세하게는 (1a)의 신규한 케탈 락톤이 개시되며:



[0008]

[0009] 여기서 화학식 (1)의 r는 1-4이고 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이다.

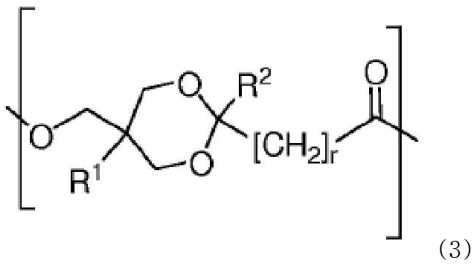
[0010] 또다른 구체예에서, 화학식 (2a)의 단리된 시스-하이드록시에스테르 케탈을 만드는 방법이 추가로 개시되며:



[0011]

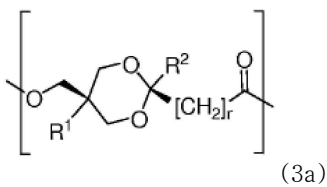
[0012] 여기서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 상기 기재된 바와 같고, R<sup>3</sup>는 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌이다.

[0013] 또한, 또다른 구체예에서, 화학식 (3)의 케탈 단위체를 포함하는 폴리에스테르 중합체가 기재되며:



[0014]

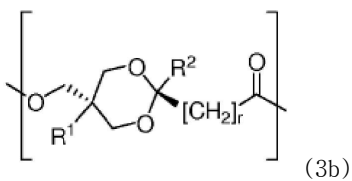
[0015] 여기서 r, R<sup>1</sup>, 및 R<sup>2</sup>는 상기 기재된 바와 같고, 여기서, 한 양태에서, 화학식 (3)의 케탈 단위체의 적어도 약 60 mol%는 화학식 (3a)의 시스-배열 단위체이고:



[0016]

[0017] 여기서 r, R<sup>1</sup>, 및 R<sup>2</sup>는 상기 기재된 바와 같다.

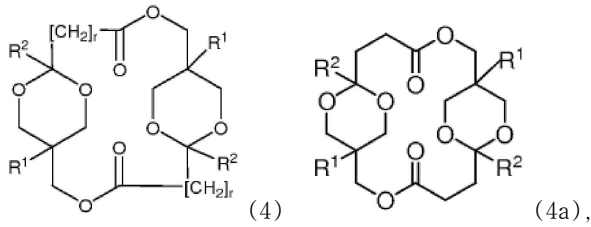
[0018] 또 다른 양태에서, 화학식 (3)의 케탈 단위체의 적어도 약 60 mol%은 화학식 (3b)의 트랜스-배열 단위체이고:



[0019]

[0020] 여기서 r, R<sup>1</sup>, 및 R<sup>2</sup>는 상기 기재된 바와 같다.

[0021] 또한 화학식 (4), 상세하게는 (4a)의 화합물이 개시되며:



[0022]

[0023] 여기서 각각의 R<sup>1</sup> 및 각각의 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 기재된 바와 같다.

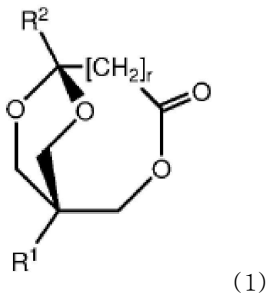
[0024] 전술된 화합물의 제조 방법 및 이의 용도가 또한 기재된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0025] 상세한 설명

[0026] 본 명세서는 옥소카르복실릭 케탈을 기초로 하는 화합물을 개시하며, 상기 화합물은 재생가능한 원료로부터 제조될 수 있는 계면활성제, 가소제, 용매, 중합체, 등과 같은 화학 제품으로서 유용하다. 상기 화학 화합물은 연속적인 반응을 위한 복수의 관능기를 갖는다. 더욱이, 그러한 물질은 단순하고 그리고/또는 재생산가능한 방법에 의해 얻을 수 있다.

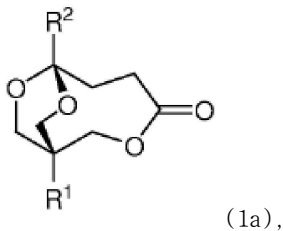
[0027] 한 구체예에서, 신규한 케탈 락톤은 다음과 같은 화학식 (1)을 가지고:



[0028]

[0029] 여기서 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, r은 1-4이다. 특정한 구체예에서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이고, r은 1-4이다. 역시 더욱 상세하게는, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-3 알킬이고 r은 1-3이다.

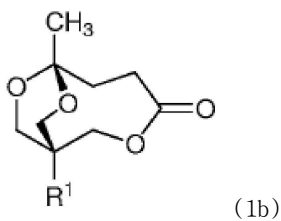
[0030] 화학식 (1)의 케탈 락톤의 특정한 구체예는 화학식 (1a)의 락톤이고:



[0031]

[0032] 여기서 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이다. 상세하게는 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이고, 역시 더욱 상세하게는, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-3 알킬이다.

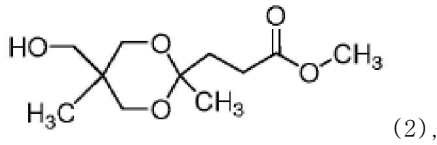
[0033] 화학식 (1)의 케탈 락톤의 또 다른 특정한 구체예는 화학식 (1b)의 레볼리닉 락톤이고:



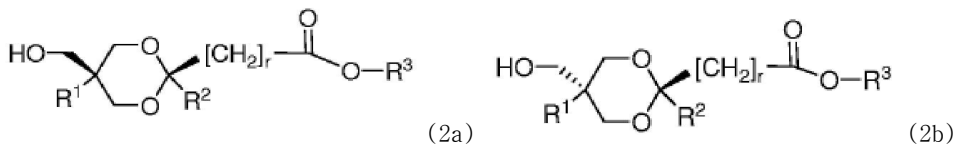
[0034]

[0035] 여기서 R<sup>1</sup>은 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, 상세하게는 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이고, 역시 더욱 상세하게는 메틸 또는 에틸이다.

[0036] 또한 본 명세서에서 하이드록시에스테르 케탈의 특정한 입체특이성 이성질체가 개시된다. 특정한 하이드록시에스테르 케탈, 예컨대, 화학식 (2)의 하이드록시에스테르 케탈이 당해 분야에 공지이다:

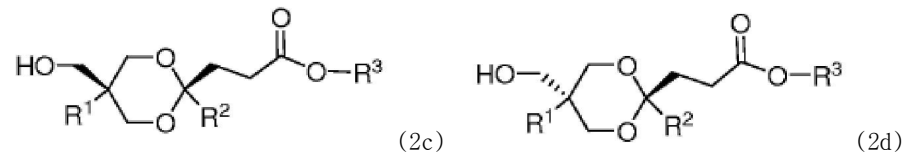


[0038] 그러나, 화학식 (2)의 화합물을 만들기 위한 공지의 방법은 번거로우며 입체선택적이지 않아서 화합물 (2)의 단리된 입체이성질체가 당해 분야에 공지인 것으로 보이지 않는다. 따라서, 본 명세서에 또한 화학식 (2a) 및 2(b)를 가지는 시스- 및 트랜스- 하이드록시에스테르 케탈이 기재되며:



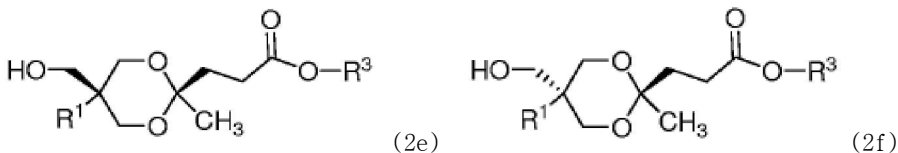
[0040] 여기서 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, r은 1-4이고, R<sup>3</sup>은 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌이다. 특정한 구체예에서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이고, r은 1-4이고, R<sup>3</sup>은 C1-6 알킬, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌이다. 역시 더욱 상세하게는, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-3 알킬일 수 있고 r은 1-3이고, R<sup>3</sup>은 C1-4 알킬, C6-12 아릴, C7 아릴알킬렌, C2-10 또는 알킬옥시알킬렌, 또는 3-10 알킬옥시알킬렌 옥시알킬렌이다.

[0041] 화학식 (2a) 및 (2b)의 하이드록시에스테르 케탈의 또 다른 특정한 구체예는 화학식 (2c) 및 (2d)의 하이드록시에스테르 케탈이고:



[0043] 여기서 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고 R<sup>3</sup>은 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌이다. 상세하게는 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐일 수 있고 R<sup>3</sup>은 C1-6 알킬, C6-12 아릴, C7-C13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌일 수 있다. 역시 더욱 상세하게는, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-3 알킬일 수 있고 R<sup>3</sup>은 C1-6 알킬, C7 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌일 수 있다.

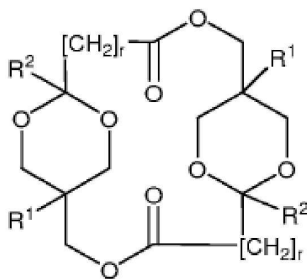
[0044] 화학식 (2a) 및 (2b)의 하이드록시에스테르 케탈의 또 다른 특정한 구체예는 화학식 (2e) 및 (2f)의 하이드록시에스테르 케탈이고:



[0046] 여기서  $R^1$ 는 C1-10 알킬이고,  $R^3$ 는 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌이다. 상세하게는  $R^1$ 은 C1-6 알킬일 수 있고,  $R^3$ 는 C1-6 알킬, C6-12 아릴, C7-13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌일 수 있다. 역시 더욱 상세하게는,  $R^1$ 은 메틸 또는 에틸일 수 있고  $R^3$ 은 C1-6 알킬, C7 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌일 수 있다.

[0047] 추가로, 화학식 (2a), (2c), 및/또는 (2e)의 시스 이성질체 및 화학식 (2b), (2d), 및/또는 (2f)의 트랜스 이성질체의 조합을 포함하는 조성물이 제조될 수 있다. 한 구체예에서, 화학식 (2b), (2d), 및/또는 (2f)의 트랜스 이성질체의 양에 대한 화학식 (2a), (2c), 및/또는 (2e)의 시스 이성질체의 양의 비율은 0 및 0.35 사이의 범위, 상세하게는 0.001 내지 0.25의 범위이다. 유사하게, 그러한 조성물은 화학식 (2a), (2c), 및/또는 (2e)의 시스 이성질체의 양에 대한 화학식 (2b), (2d), 및/또는 (2f)의 트랜스 이성질체의 양의 비율을, 0 및 0.35 사이의 범위, 상세하게는 0.001 내지 0.25의 범위로 포함할 수 있다.

[0048] 또한 화학식 (4)의 화합물이 개시되며:



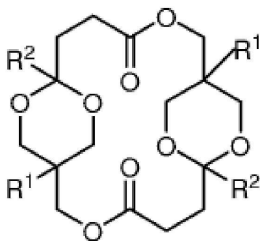
(4)

[0049]

[0050] 여기서 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고  $r = 1-4$ 이다.

[0051] 상세하게는 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이고  $r = 1-4$ 이고, 역시 더욱 상세하게는, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-3 알킬이고  $r = 1-3$ 이다.

[0052] 화학식 (4)의 화합물의 또 다른 특정한 구체예는 화학식 (4a)의 화합물이고:

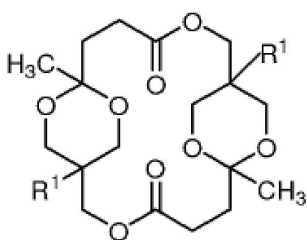


(4a),

[0053]

[0054] 여기서 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이다. 상세하게는 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이고, 역시 더욱 상세하게는, 각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로 C1-3 알킬이다.

[0055] 화학식 (1)의 케탈 락톤의 또 다른 특정한 구체예는 화학식 (1b)의 레블리닉 락톤이고:



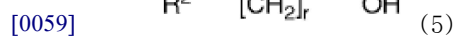
(1b)

[0056]

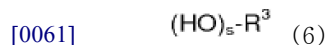
[0057] 여기서  $R^1$ 은 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, 상세하게는 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이고, 역시 더욱 상세

하계는 메틸 또는 에틸이다.

[0058] 한 구체예에서, 화학식 (2a) 및 (2b), 상세하계는 (2b) 및 (2d), 더욱 상세하계는 (2e) 및 (2f)의 하이드록시에스테르 케탈은 시스- 및 트랜스-이성질체의 조합의 거울상이성질체 분할에 의해 수득된다. 시스- 및 트랜스-이성질체의 혼합물은 당해 분야에 공지인 수단, 예를 들면 산-촉매된 화학식 (5)의 옥소카르복실산과 화학식 (6)의 알코올의 축합 반응에 의해 얻어질 수 있고

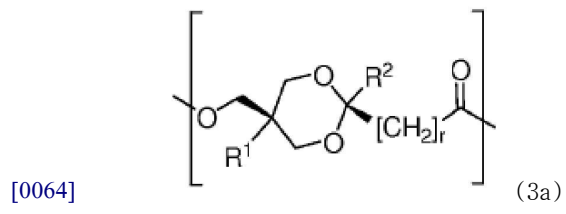


[0060] 여기서 R<sup>2</sup>는 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고 r은 1-4이고



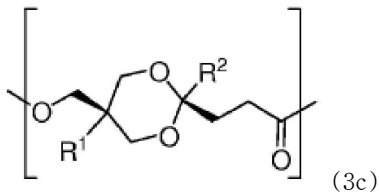
[0062] 여기서 R<sup>3</sup>는 C1-6 알킬, C2-6 알케닐, C3-6 사이클로알킬, C5-6 사이클로알케닐, C6-12 아릴, C7-13 아릴알킬렌, C2-10 알킬옥시 알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌이다. 특정한 구체예에서, 화학식 (7)의 R<sup>3</sup>은 C1-6 알킬, 예컨대, 메틸, 에틸, 또는 n-부틸이다. 대안적으로, 화학식 (7)의 R<sup>3</sup>은 거울상이성질체 분할제 (resolving agent)일 수 있다. 시스- 및 트랜스-이성질체의 거울상이성질체 분할을 위한 방법은 당해 분야에 공지이며, 키랄 크로마토그래피, 선택적 결정화, 등을 포함한다. 예를 들면, 어느 하나의 이성질체를 중량으로 60%를 초과하여 포함하는, 화학식 (2a), 상세하계는 (2c), 및 더욱 상세하계는 (2e)의 시스-이성질체 화합물 및 화학식 (2b), 상세하계는 (2d), 더욱 상세하계는 (2f)의 트랜스-이성질체 화합물의 조합은 대략 동량의 시스- 및 트랜스-이성질체를 포함하는 입체이성질체의 시스/트랜스 혼합물을 분별 증류하여 제조될 수 있다. 또 다른 양태에서, 상기 화학식 (2a), 상세하계는 (2c), 및 더욱 상세하계는 (2e)의 시스-이성질체 화합물 및 화학식 (2b), 상세하계는 (2d), 더욱 상세하계는 (2f)의 트랜스-이성질체 화합물의 조합은 어느 하나의 이성질체를 중량으로 80%를 초과하여 포함할 수 있다. 추가로 또 다른 양태에서 화학식 (2a), 상세하계는 (2c), 및 더욱 상세하계는 (2e)의 시스-이성질체 화합물 및 화학식 (2b), 상세하계는 (2d), 더욱 상세하계는 (2f)의 트랜스-이성질체 화합물은 어느 하나의 이성질체를 중량으로 90%를 초과하여 포함할 수 있다.

[0063] 일단 수득되면, 시스- 및 트랜스-이성질체는, 개별적으로 또는 특정한 비율로, 중합되어 하나 또는 또 다른 이성질체를 우세하게 포함하는 중합체, 예를 들면 화학식 (3a)의 시스-이성질체 단위체를 포함하는 중합체를 얻을 수 있고:



[0065] 여기서 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, r은 1-4이다. 그러한 중합체는 적어도 2, 상세하계는 2-1,000 시스-이성질체 케탈 단위체, 더욱 상세하계는 3-500, 역시 더욱 상세하계는 3-250, 또한 더욱 상세하계는 4-100, 훨씬 더욱 상세하계는 5-50, 및 역시 더욱 상세하계는 10-40 시스-이성질체 케탈 단위체를 포함할 수 있다. 또한 2-100, 2-50, 2-35, 2-20, 및 2-10 시스-이성질체 케탈 단위체를 가지는 것이 가능하다. 역시 또 다른 구체예에서, 상기 중합체는 20-1,000, 50-1,000, 200-1,000, 또는 400-1,000 시스-이성질체 케탈 단위체를 갖는다. 더욱이, 화학식 (3a)의 단위체를 포함하는 폴리에스테르는 400 내지 10,000 달톤 (Dalton)의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 한 구체예에서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이고, r은 1-4이다. 또 다른 구체예에서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-3 알킬이고, r은 1-3이다.

[0066] 상세하계는 시스-이성질체 단위체는 다음과 같은 화학식 (3c)을 가지고:



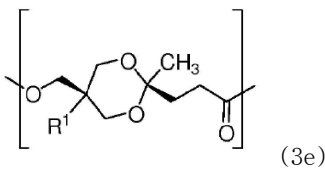
[0067]

[0068]

여기서 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, r은 1-4이다. 그러한 중합체는 적어도 2, 상세하게는 2-1,000 시스-이성질체 케탈 단위체, 더욱 상세하게는 3-500, 역시 더욱 상세하게는 3-250, 또한 더욱 상세하게는 4-100, 훨씬 더욱 상세하게는 5-50, 및 역시 더욱 상세하게는 10-40 시스-이성질체 케탈 단위체를 포함할 수 있다. 또한 2-100, 2-50, 2-35, 2-20, 및 2-10 시스-이성질체 케탈 단위체를 가지는 것이 가능하다. 역시 또 다른 구체예에서, 상기 중합체는 20-1,000, 50-1,000, 200-1,000, 또는 400-1,000 시스-이성질체 케탈 단위체를 갖는다. 더욱이, 화학식 (3c)의 단위체를 포함하는 폴리에스테르는 400 내지 10,000 달톤의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 한 구체예에서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이다. 또 다른 구체예에서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-3 알킬이다.

[0069]

역시 더욱 상세하게는, 시스-이성질체 단위체는 다음과 같은 화학식 (3e)을 가질 수 있고:



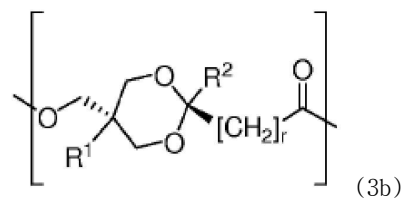
[0070]

[0071]

여기서 R<sup>1</sup>은 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, 상세하게는 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이고, 역시 더욱 상세하게는 메틸 또는 에틸이다. 그러한 중합체는 적어도 2, 상세하게는 2-1,000 시스-이성질체 케탈 단위체, 더욱 상세하게는 3-500, 역시 더욱 상세하게는 3-250, 또한 더욱 상세하게는 4-100, 훨씬 더욱 상세하게는 5-50, 및 역시 더욱 상세하게는 10-40 시스-이성질체 케탈 단위체를 포함할 수 있다. 또한 2-100, 2-50, 2-35, 2-20, 및 2-10 시스-이성질체 케탈 단위체를 가지는 것이 가능하다. 역시 또 다른 구체예에서, 상기 중합체는 20-1,000, 50-1,000, 200-1,000, 또는 400-1,000 시스-이성질체 케탈 단위체를 갖는다. 더욱이, 화학식 (3e)의 단위체를 포함하는 폴리에스테르는 400 내지 10,000 달톤의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0072]

시스- 및 트랜스-이성질체는, 개별적으로 또는 특정한 비율로, 중합되어 화학식 (3b)과 같은 트랜스-이성질체 단위체를 우세하게 포함하는 중합체를 얻을 수 있고:



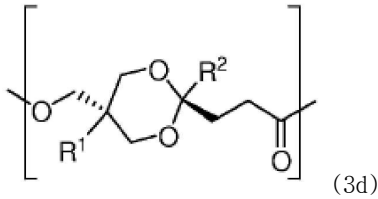
[0073]

[0074]

여기서 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, r은 1-4이다. 그러한 중합체는 적어도 2, 상세하게는 2-1,000 트랜스-이성질체 케탈 단위체, 더욱 상세하게는 3-500, 역시 더욱 상세하게는 3-250, 또한 더욱 상세하게는 4-100, 훨씬 더욱 상세하게는 5-50, 및 역시 더욱 상세하게는 10-40 트랜스-이성질체 케탈 단위체를 포함할 수 있다. 또한 2-100, 2-50, 2-35, 2-20, 및 2-10 트랜스-이성질체 케탈 단위체를 가지는 것이 가능하다. 역시 또 다른 구체예에서, 상기 중합체는 20-1,000, 50-1,000, 200-1,000, 또는 400-1,000 트랜스-이성질체 케탈 단위체를 갖는다. 더욱이, 화학식 (3b)의 단위체를 포함하는 폴리에스테르는 400 내지 10,000 달톤의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 구체예에서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이고, r은 1-4이다. 또 다른 구체예에서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-3 알킬이고, r은 1-3이다.

[0075]

특정한 구체예에서, 중합체는 화학식 (3d)와 같은 트랜스-이성질체 단위체를 포함하며



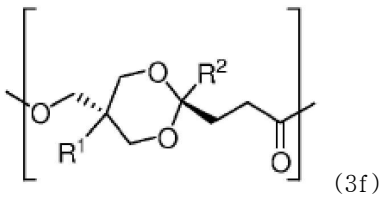
[0076]

[0077]

여기서 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, r은 1-4이다. 그러한 중합체는 적어도 2, 상세하게는 2-1,000 트랜스-이성질체 케탈 단위체, 더욱 상세하게는 3-500, 역시 더욱 상세하게는 3-250, 또한 더욱 상세하게는 4-100, 훨씬 더욱 상세하게는 5-50, 및 역시 더욱 상세하게는 10-40 트랜스-이성질체 케탈 단위체를 포함할 수 있다. 또한 2-100, 2-50, 2-35, 2-20, 및 2-10 트랜스-이성질체 케탈 단위체를 가지는 것이 가능하다. 역시 또 다른 구체예에서, 상기 중합체는 20-1,000, 50-1,000, 200-1,000, 또는 400-1,000 트랜스-이성질체 케탈 단위체를 갖는다. 더욱이, 화학식 (3d)의 단위체를 포함하는 폴리에스테르는 400 내지 10,000 달톤의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 한 구체예에서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐이다. 또 다른 구체예에서, 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-3 알킬이다.

[0078]

또 다른 특정한 구체예에서, 중합체는 화학식 (3f)의 트랜스-이성질체 단위체를 포함하며



[0079]

여기서 R<sup>1</sup>은 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐, 상세하게는 C1-6 알킬 또는 C2-6 알케닐, 역시 더욱 상세하게는 메틸 또는 에틸이다. 그러한 중합체는 적어도 2, 상세하게는 2-1,000 트랜스-이성질체 케탈 단위체, 더욱 상세하게는 3-500, 역시 더욱 상세하게는 3-250, 또한 더욱 상세하게는 4-100, 훨씬 더욱 상세하게는 5-50, 및 역시 더욱 상세하게는 10-40 트랜스-이성질체 케탈 단위체를 포함할 수 있다. 또한 2-100, 2-50, 2-35, 2-20, 및 2-10 트랜스-이성질체 케탈 단위체를 가지는 것이 가능하다. 역시 또 다른 구체예에서, 상기 중합체는 20-1,000, 50-1,000, 200-1,000, 또는 400-1,000 트랜스-이성질체 케탈 단위체를 갖는다. 더욱이, 화학식 (3f)의 단위체를 포함하는 폴리에스테르는 400 내지 10,000 달톤의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0081]

또 다른 양태에서, 잔여 중합체는 약 65 mol% 내지 약 90 mol%의 화학식 (3b), 상세하게는 (3d), 더욱 상세하게는 (3f)의 트랜스-이성질체 단위체, 및 약 10 내지 약 35 mol%의 화학식 (3a), 상세하게는 (3c), 더욱 상세하게는 (3e)의 시스-이성질체 단위체를 포함한다. 또 다른 양태에서, 잔여 중합체는 약 80 mol% 내지 약 90 mol%의 화학식 (3b), 상세하게는 (3d), 더욱 상세하게는 (3f)의 트랜스-이성질체 단위체, 및 약 10 내지 약 20 mol%의 화학식 (3a), 상세하게는 (3c), 더욱 상세하게는 (3e)의 시스-이성질체 단위체를 포함한다. 또 다른 양태에서, 잔여 중합체는 약 90 mol% 내지 약 99 mol%의 화학식 (3b), 상세하게는 (3d), 더욱 상세하게는 (3f)의 트랜스-이성질체 단위체, 및 약 1 내지 약 10 mol%의 화학식 (3a), 상세하게는 (3c), 더욱 상세하게는 (3e)의 시스-이성질체 단위체를 포함한다.

[0082]

중합반응은 물의 제거가 가능한 조건하에 산 촉매의 존재에서 일어나서 에스테르 및 케탈 기를 가지는 중합체를 형성할 수 있다. 상기 산 촉매는 루이스산(Lewis acid) 또는 브뢴스테드-로우리산(Bronsted-Lowry acid) 중 어느 하나, 예를 들면 강한 양성자성 산 촉매, 예컨대, 55 이상의 Ka를 가지는 브뢴스테드-로우리산일 수 있다. 강한 양성자성 산 촉매의 예는 황산, 아릴설폰산, 및 이의 수화물, 가령, p-톨루엔설폰산 모노하이드레이트, 메탄설폰산, 캄포 설폰산, 도데실 벤젠 설폰산, 과염소산, 하이드로브롬산, 및 염산을 포함한다. 다른 구체예에서, 예를 들어, 55 미만의 Ka를 가지는 약한 양성자성 산 촉매, 예컨대 인산, 오르소인산, 폴리인산, 및 설파산이 사용될 수 있다. 비양성자성 (루이스산) 촉매는 예를 들면, 티타늄 테트라클로라이드, 알루미늄 트리클로라이드, 및 보론 트리플루오라이드를 포함할 수 있다. 전술된 산 촉매 중 임의의 하나 이상을 포함하는 조합이 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 상기 방법은 황산 또는 설파산과 같은 실질적으로 비휘발성의 산 촉매를 활용하여 산이 증류액으로 옮겨가지 못하게 한다. 예시적인 구체예에서, 동질성 촉매는 캄포 설폰산이다.

[0083]

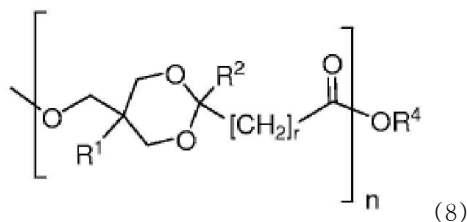
상기 산 촉매가 수지 비드(bead), 막, 다공성 탄소 입자, 제올라이트 물질, 및 다른 고체 지지물과 같은 고체

지지물 내에, 이의 표면에 함입되거나 그에 공유적으로 결합되는 경우, 동질성 산 촉매 대신에, 또는 이에 추가하여, 이질성 산 촉매가 사용될 수 있다. 상업적으로 이용가능한 많은 수지-기반 산 촉매는 이온 교환 수지로서 시판된다. 유용한 이온 교환 수지의 한 유형은 활성 설포산 기를 공급하는 설포화 폴리스티렌/디비닐 벤젠 수지이다. 다른 시판용 이온 교환 수지는 피츠버그, PA소재의 Lanxess Company에서 판매하는 LEWATIT® 이온 교환 수지; 미들랜드, MI 소재의 Dow Company에서 판매하는 DOWEX™ 이온 교환 수지; 및 필라델피아, PA 소재의 Rohm and Haas Company에서 판매하는 AMBERLITE® 및 AMBERLYST® 이온 교환 수지를 포함한다. 구체예에서, AMBERLYST® 15가 사용된다. 이들 구체예에서, 상기 수지 기반 촉매는 메탄올 또는 에탄올과 같은 알코올로 세척되고, 이후 사용전에 건조된다. 사용은, 이질성 촉매를 반응 혼합물에 부가하고, 이를 통해 반응을 촉매하기 위한 산 양성자의 비휘발성 원천을 제공한다. 이질성 촉매를 컬럼내에 채우고 여기서 반응이 수행될 수 있다. 시약이 컬럼을 통해 용리하는 동안, 반응이 촉매되며 용리된 생성물은 산을 가지지 않는다(free of acid). 다른 구체예에서, 이질성 촉매는 시약을 포함하는 반응기에서 슬러리화되고, 반응이 수행되고, 수득된 반응 생성물은 수지로부터 여과되거나 직접 증류되어, 산이-없는 물질을 남긴다.

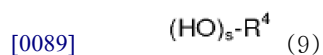
[0084] 반응은 전형적으로 0.0001 내지 0.1 몰 백분율의 산 촉매의 존재에서 수행된다. 촉매의 비-제한적 예는 황산, 알킬 또는 아릴 또는 아릴알킬렌설포산, 또는 당해 분야에 공지인 강한 산성 이온 교환 수지와 같은 이질성, 다공성 또는 비-다공성 설포화 중합체를 포함한다. 반응은 옥소카르복실산 (5) 및 트리메틸을 화합물 (7)이 약 1:1의 몰비로 조합된 조건하에 수행된다. 두 개의 시약 중 어느 하나는 과량으로 사용될 수 있다. 그러나, 또 다른 양태에서, 트리메틸을 화합물 (7) 및 옥소카르복실산 (5)의 비율은 0.8 내지 1.2의 몰비로 조합된다. 반응은 각 mol의 옥소카르복실산당 약 2 mole의 물이 증발될 때까지 수행된다.

[0085] 따라서, 단리된 화합물 (2a-f)는 우세하게 또는 실질적으로 모든 화학식 (3a), (3c), 또는 3(e)의 시스-이성질체 단위체 또는 화학식 (3b), (3d), 또는 (3f)의 트랜스-이성질체 단위체를 포함하는 여러 다양한 중합체를 제조하기 위해 유용하다. 그러한 중합체는 전체 2-1,000 단위체, 더욱 상세하게는 3-500 단위체, 역시 더욱 상세하게는 3-250 단위체, 또한 더욱 상세하게는 4-100 전체 단위체, 훨씬 더욱 상세하게는 5-50 전체 단위체, 및 역시 더욱 상세하게는 10-40 전체 단위체를 가질 수 있다. 또한 2-100 전체 단위체, 2-50 전체 단위체, 2-35 전체 단위체, 2-20 전체 단위체, 및 2-10 전체 단위체를 가지는 것이 가능하다. 역시 또 다른 구체예에서, 그러한 중합체는 20-1,000 전체 단위체, 50-1,000 전체 단위체, 200-1,000 전체 단위체, 또는 400-1,000 전체 단위체를 가질 수 있다. 출발 물질의 입체화학에 따라, 중합체는 60 mole% 이상, 65 mole% 이상, 75 mole% 이상, 85 mole% 이상, 90 mole% 이상, 95 mole% 이상, 또는 95 mol% 이상의 시스-이성질체를 가질 수 있다. 대안적으로, 중합체는 60 mole% 이상, 65 mole% 이상, 75 mole% 이상, 85 mole% 이상 및 최대 90 mole%의 트랜스-이성질체를 가질 수 있다.

[0086] 중합체는 하이드록시 기, 카르복실 기, 및/또는 화학식 (8)에 나타난 것과 같은 상이한 알콕시카르보닐 기를 비롯한 여러 다양한 말단 기를 가질 수 있는 폴리에스테르이고:



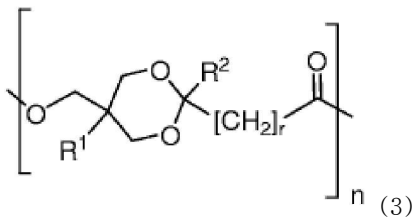
[0088] 여기서 r, n, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 화학식 (3)에 기재된 바와 같다. 화학식 (8)의 중합체의 입체화학이 달라질 수 있고 출발 물질의 입체화학에 의존될 것임이 이해되어야 한다. R<sup>4</sup>는 수소이거나 C1-10 모노하이드릭 또는 화학식 (9)의 폴리하이드릭 알코올에서 유래된 부분이고



[0090] 여기서 s는 1-6이고 R<sup>4</sup>는 C1-10 탄화수소, 예를 들면, C1-10 직선형, 분지형-사슬, 또는 사이클릭 지방족 기, C2-6 직선형, 분지형-사슬, 또는 1-2 이중 결합을 가지는 사이클릭 지방족 기, C6-10 사이클릭 방향족 기, C2-10 알킬옥시알킬렌, 또는 C3-10 알킬옥시알킬렌옥시알킬렌이고, 여기서 전술된 이들 각각은 1-2 하이드록시 기,

1-2 (C1-3알킬)카르보닐 기, 1-2 (C1-6)알킬카르보닐 기, 1-2 (메트)아크릴로일 기, 또는 이들중의 조합으로 치환되지 않거나 치환될 수 있다. 말단 기 R<sup>4</sup>는 중합반응 혼합물에 적절한 양의 모노하이드릭 또는 화학식 (9)의 폴리하이드릭 알코올을 포함하여 제공된다. 물론, 전술된 R<sup>4</sup> 기는 화학식 R<sup>1</sup>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>O-)의 부분을 포함하며 여기서 R<sup>1</sup>은 화학식 (3)에서 규정된 바와 같다. 대안적으로, 중합체의 에스테르 교환반응은 화학식 (9)의 화합물의 존재에서 수행되어 R<sup>4</sup>를 제공할 수 있다. 상기 폴리에스테르는 둘 이상의 하이드록시 기, 또는 하이드록시 기 및 알콕시카르보닐 기의 조합을 포함할 수 있다. 한 구체예에서 모노하이드릭 또는 폴리하이드릭 알코올은 중합체에 추가적인 관능기를 제공할 수 있다. 예를 들면, 중합반응 혼합물에서의 소정량의 (메트)알릴 알코올의 부가, 중합체의 카르복실 기의 유도체화, 또는 중합체와 (메트)알릴 알코올의 에스테르 교환반응은, 이후에 유도체화 또는 중합반응을 위해 사용될 수 있는 (메트)알릴 에스테르 말단 기를 제공한다. 그러한 중합체는 여러 다양한 접착제, 코팅제, 및 열경화성 제품을 제조하기 위해 유용하다.

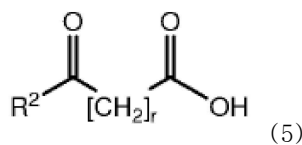
[0091] 시스-이성질체 (2a), 상세하게는 (2c), 더욱 상세하게는 (2e)로 이어지는 대안적인 경로는 먼저 화학식 (3)의 케탈 에스테르 단위체를 포함하는 폴리에스테르를 통해 진행된다:



[0092]

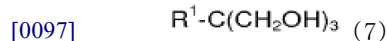
[0093] 여기서 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고, r은 1-4이고, n은 2 이상이고, 상세하게는 2-1,000, 더욱 상세하게는 3-500, 역시 더욱 상세하게는 3-250, 또한 더욱 상세하게는 4-100, 훨씬 더욱 상세하게는 5-50, 및 역시 더욱 상세하게는 10-40이다. 또한 n = 2-100, 2-50, 2-35, 2-20, 및 2-10을 가지는 것이 가능하다. 역시 또 다른 구체예에서, n = 20-1,000, 50-1,000, 200-1,000, 또는 400-1,000이다. 더욱이, 화학식 (3)의 단위체를 포함하는 폴리에스테르는 400 내지 10,000 달톤의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0094] 화학식 (3)의 단위체를 포함하는 폴리에스테르는 상기 기재된 바와 같은 산성 중합반응 조건하에 화학식 (5)의 옥소카르복실산과 화학식 (7)의 트리메틸을 화합물의 반응에 의해 얻어질 수 있고



[0095]

[0096] 여기서 R<sup>2</sup>는 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이고 r은 1-4이고:



[0098] 여기서 R<sup>1</sup>은 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이다.

[0099] 화학식 (3)의 폴리에스테르는 이후 적절한 촉매, 예를 들면 양성자성 산의 존재에서 감압하에, 전형적으로 100 °C 및 250°C 사이의 온도로 충분히 가열하여, 해중합되어 화학식 (1), 상세하게는 (1a) 더욱 상세하게는 (1b)의 케탈 락톤, 및 선택적으로, 화학식 (4), 상세하게는 (4a) 더욱 상세하게는 (4b)의 화합물을 우세하게 포함하는 증류액을 제공한다. 증류액은 또한 선택적으로 각각의 출발 화합물, 또는 안젤리카 락톤을 다양한 양으로 포함할 수 있다. 증류는 전형적으로 실질적으로 모든 중합체 또는 대부분의 중합체가 화합물 (1) 및/또는 (4)로 해중합될 때까지 수행된다. 더욱이, 부분적 증류가 소량의 화합물 (1) 및 (4)를 해중합하고 증류하기 위해 수행될 수 있다. 산 촉매 조건하에, 시스 및 트랜스 입체화합의 케탈이 평형을 유지한다. 그러나, 단지 시스-이성질체만 화학식 (1)의 사이클릭 케탈 락톤을 형성한다.

[0100] 이후, 화합물 (1), (4) 중 어느 하나가 트랜스에스테르화 촉매의 존재에서 트랜스에스테르화되어 화학식 (2a), 상세하게는 (2b), 더욱 상세하게는 (2c)의 하이드록시에스테르의 시스-이성질체를 얻을 수 있다. 트랜스에스테르화는 전형적으로 충분한 양의 화학식 R<sup>3</sup>-OH의 알코올의 존재에서 주석 또는 티타늄의 알칼리 또는 알칼리 토금

속 알콧사이드, 하이드록사이드 또는 알콧사이드를 이용한 염기-촉매 조건하에 전형적으로 수행되고, 여기서 R<sup>3</sup>는 화학식 (2a), 상세하게는 (2c), 및 더욱 상세하게는 (2e)에서 규정된 바와 같다. 트랜스에스테르화를 통해 취득된 화합물은 전형적으로 감압하에, 배치(batch) 방식의 증류, 또는 강하막, 박막(wiped film), 회전막(spinning film)에 의한 연속적인 증류 또는 당해 분야에 공지인 다른 증류 방법을 이용하여 더욱 정제될 수 있다.

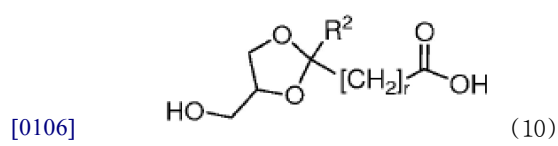
[0101] 따라서 (1) 및/또는 (4)의 트랜스에스테르화는 화학식 (2a), 상세하게는 (2b), 더욱 상세하게는 (2c)의 하이드록시에스테르를 얻기 위한 대안적인 방법을 제공하며 여기서 R<sup>3</sup>은 상기 기재된 바와 같다. 화합물 (1) 및/또는 (4)의 트랜스에스테르화는 화학식 (2a), 상세하게는 (2b), 더욱 상세하게는 (2c)의 입체선택적으로 순수한 시스-이성질체를 얻기 위한 특히 효과적인 방법이다. 그러한 조성물은 90 mole% 이상의 시스-이성질체, 상세하게는 95 mol% 이상, 및 더욱 상세하게는 99 mole% 이상의 시스-이성질체를 포함할 수 있다. 대안적으로, 역시 또 다른 양태에서, 화학식 (2a), 상세하게는 (2c), 및 더욱 상세하게는 (2e)의 시스-이성질체 화합물 및 화학식 (2b), 상세하게는 (2d), 더욱 상세하게는 (2f)의 트랜스-이성질체 화합물의 조합은 중량으로 90%를 초과하는, 상세하게는 중량으로 95%를 초과하는, 및 더욱 상세하게는 중량으로 99%를 초과하는 시스-이성질체를 포함할 수 있다.

[0102] 상기 기재된 중합체 외에도, 화학식 (1), 상세하게는 (1a), 더욱 상세하게는 (1b)의 단리된 화합물, 화학식 (2a-f)의 화합물, 및 화학식 (4), 상세하게는 (4a), 및 더욱 상세하게는 (4b)의 화합물이 에스테르 결합을 형성할 수 있는 다양한 다른 단량체와 함께 폴리에스테르 케탈 공중합체의 제조에서 사용될 수 있다. 그러한 공중합체는 전술한 양의 시스- 및 트랜스-이성질체를 포함할 수 있다.

[0103] 공중합될 수 있는 대표적인 단량체는 C1-36 지방족 또는 C6-36 방향족 디카르복실릭 또는 트리카르복실산 및 이들의 반응성 유도체, 예를 들어, 상응하는 디아릴 에스테르, 무수물, 염, 에시드 클로라이드, 및 에시드 브로마이드를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 대표적인 산은 프탈릭 에시드, 2,6-나프탈렌 디카르복실산, 1,2,4-벤젠-트리카르복실산, 아디픽 에시드, 석시닉 에시드, 글루타릭 에시드, 시트릭 에시드, 이타코닉 에시드, 메사코익 에시드, 2-메틸석시닉 에시드, 아젤라의 에시드, 세바식 에시드, 등의 오르소-, 메타-, 및 파라-이성질체 및 전술한 산을 포함하는 조합을 포함한다.

[0104] 공중합될 수 있는 다른 단량체는 2 내지 6 하이드록실 기를 가지는 폴리하이드릭 알코올, 및 이의 반응성 유도체, 가령 상응하는 C1-3 디알킬 에스테르, 디아릴 에스테르, 등을 포함한다. 대표적인 폴리올은 2 내지 36 탄소 원자를 가질 수 있고, 에틸렌 글라이콜, 디에틸렌 글라이콜, 트리에틸렌 글라이콜, 1,2-프로판 디올, 1,3-프로판 디올, 1,2-부탄 디올, 1,3-부탄 디올, 1,4-부탄 디올, 1,4-부텐 디올, 헥사메틸렌 디올, 소르비톨, 자일리톨, 만니톨, 에리트리톨, 아라비톨, 펜타에리트리톨, 디-펜타에리트리톨, 트리메틸올 프로판, 트리메틸올 에탄, 2-메틸-1,3-프로판디올, 등, 및 전술한 폴리올을 포함하는 조합을 포함한다.

[0105] 공중합될 수 있는 또 다른 단량체는 하이드록시-카르복실산, 및 이의 상응하는 에스테르 및 락톤, 예를 들면 락틱 에시드, 글라이콜릭 에시드, 3-하이드록시 알카노익 에시드, 리시놀레익 에시드, 락타이드, 글라이콜라이드 비스-락톤, 1,4-디옥산-2-온, 3, 5, 및 6 위치에 선택적인 C1-6 알킬 또는 C6-12 아릴 치환기를 가지는 1,4-디옥산-2-온, 2-옥세판, 디옥세판 단량체, 엠실론-카프로락톤, 트리메틸렌 카르보네이트, 디메틸렌 카르보네이트 단량체, 등, 및 전술한 것들을 포함하는 조합을 포함한다. 사용될 수 있는 특정한 하이드록시-카르복실산은 다음의 화학식 (10)을 가지며:



[0107] 여기서 r은 1-4이고 R<sup>2</sup>는 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이다. 특정한 구체예에서, R<sup>2</sup>는 메틸이고 r = 2이다.

[0108] 공중합될 수 있는 또 다른 단량체는 하이드록실 및/또는 카르복실 기일 수 있는 적어도 두 개의 말단 기를 갖는 소중합체(oligomer) 및 중합체일 수 있다. 그러한 단량체는 C6-36 폴리에틸렌 글라이콜, 폴리프로필렌 글라이콜, 알파-올레핀의 폴리에폭사이드, 폴리에톡실화 폴리하이드릭 알코올, 화학식 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>를 가지는 1,3-프로판 디올에서 유래된 폴리에테르, 여기서 m은 2 내지 12 중의 한 정수이고, 및 전술한 것들을 포함하는 조합과 같은 하이드록실-말단 선형 또는 분지형 폴리에테르; 둘 이상의 하이드록실 기를 말단에 가지는 폴

리에스테르인 폴리에스테르 폴리올; 및 둘 이상의 하이드록실 기를 말단에 가지는 폴리우레탄인 폴리우레탄 폴리올을 포함한다. 상기 유형의 다른 하이드록실- 및/또는 카르복실-말단 단량체는 다당류, 폴리(3-하이드록시알카노에이트), 폴리락테이트, 폴리글라이콜라이드, 폴리(코-락테이트/글라이콜레이트), 등, 또는 전술된 것들을 포함하는 조합을 포함한다. 전술된 소중합체 및 중합체는, 단량체로서 사용되는 경우, 2-1,000 단위체, 상세하게는 3 내지 500 단위체, 더욱 상세하게는 5 내지 100 단위체, 또는 10 내지 50 단위체를 가질 수 있다.

[0109] 일차 및 이차 아미노 화합물은 혼합된 폴리에스테르-폴리 아미드를 제공하기 위해 사용될 수 있고, 상기 아미노 화합물은 선택적으로 하나 이상의 하이드록실, 카르복실, 에스테르, 카르복사미드, N-치환된 카르복사미드 또는 에테르 기를 갖는다.

[0110] 따라서, 본 명세서에서 추가로 화학식 (3a-f)의 단위체 및 2 내지 6 하이드록실 기를 가지는 폴리하이드릭 알코올로부터 유래된 다른 폴리에스테르 단위체; C1-36 지방족 또는 C6-36 방향족 디카르복실릭 또는 트리카르복실 산로부터 유래된 다른 단위체 및 이들의 반응성 유도체; 하이드록실화 카르복실산로부터 유래된 다른 단위체 및 이의 상응하는 에스테르 및 락톤; 하이드록실-말단 선형 또는 분지형 폴리에테르로부터 유래된 적어도 하나의 다른 단위체; 폴리에스테르 폴리올로부터 유래된 다른 단위체; 폴리우레탄 폴리올로부터 유래된 다른 단위체; 다당류로부터 유래된 다른 단위체; 폴리(3-하이드록시알카노에이트)로부터 유래된 다른 단위체; 폴리락테이트로부터 유래된 다른 단위체; 폴리글라이콜라이드로부터 유래된 다른 단위체; 폴리(코-락테이트/글라이콜레이트)로부터 유래된 다른 단위체; 또는 이들중의 조합을 포함하는 폴리에스테르 케탈 공중합체가 개시된다. 또한 화학식 (3a-f)의 단위체 및 하나 이상의 아미노 기를 가지는 아미노 화합물로부터 유래된 또 다른 단위체를 포함하는 폴리에스테르-폴리아미드가 개시되며, 상기 아미노 화합물은 선택적으로 하나 이상의 하이드록실, 카르복실, 에스테르, 카르복사미드, N-치환된 카르복사미드 또는 에테르 기를 갖는다.

[0111] 폴리에스테르 케탈 공중합체는 2-1,000 단위체, 더욱 상세하게는 3-500 단위체, 역시 더욱 상세하게는 3-250 단위체, 또한 더욱 상세하게는 4-100 단위체, 훨씬 더욱 상세하게는 5-50 단위체, 및 역시 더욱 상세하게는 10-40 단위체를 가질 수 있다. 또한 2-100 단위체, 2-50 단위체, 2-35 단위체, 2-20 단위체, 및 2-10 단위체를 가지는 것이 가능하다. 역시 또 다른 구체예에서, 그러한 중합체는 20-1,000 단위체, 50-1,000 단위체, 200-1,000 단위체, 또는 400-1,000 단위체를 가질 수 있다. 화학식 (3a-f)의 케탈 단위체 대비 공단량체 단위체의 비율은 공중합체의 바람직한 특성에 따라 광범위하게 달라질 수 있고, 예를 들면, 1:99 내지 99:1, 상세하게는 10:90 내지 90:10, 더욱 상세하게는 20:80 내지 80:20, 역시 더욱 상세하게는 30:70 내지 70:30, 및 또한 더욱 상세하게는 40:60 내지 60:40일 수 있다.

[0112] 폴리에스테르 케탈 공중합체는 예를 들면, 계면 중합, 용융-공정 축합, 용액상 축합, 및 트랜스에스테르화 중합을 비롯한 당업자에 공지인 방법을 통해 얻을 수 있다. 그러한 폴리에스테르는 전형적으로 디올 또는 디올 등가 성분과 디에시드 또는 디에시드 화학적 등가 성분의 축합 또는 에스테르 교환 중합을 통해 수득된다. 폴리에스테르를 만드는 방법 및 열가소성 성형 조성물에서 폴리에스테르의 용도는 당해 분야에 공지이다. 통상적인 중축합 절차는 예를 들어, U.S. 특허 제5,367,011호 및 제5,411,999호에 기재된다. 상기 축합 반응은 촉매의 사용에 의해 촉진될 수 있고, 촉매의 선택은 반응물질의 특성에 의해 결정된다. 다양한 촉매가 당해 분야에 공지이다.

[0113] 전술된 중합체는 예를 들면 접착제, 코팅제, 밀봉제, 및 제품의 제조에서와 같은 여러 다양한 응용 분야에서 유용할 수 있다. 중합체는 당해 분야에 공지인 기술, 예를 들어 압출, 몰딩, 스탬핑, 가열성형, 주조, 캘린더링, 적층성형, 등을 이용하여 제품으로 형성될 수 있다. 중합체는 다른 중합체와 조합되어 배합물, 혼합물, 합금, 등을 제공할 수 있고, 및 선택적으로 보강 또는 미립자 충전제, 산화방지제, 이형제, 난연제, 등과 같은 중합체 부가물과 함께 더욱 가공될 수 있다 다른 중합체 및 부가물이 존재할 경우 이들의 특성은 제품의 최종 용도, 예를 들면 섬유, 제작, 수술 기구, 스텐트, 임플란트, 보철물, 약제 수송 비히클, 포장(음식물 포장 포함)에 의존할 것이다,

[0114] 임의의 화학식 (1), 상세하게는 (1a), 더욱 상세하게는 (1b)의 화합물, 화학식 (2a-b), 상세하게는 (2c-d), 더욱 상세하게는 (2e-f)의 화합물, 및 화학식 (4), 상세하게는 (4a), 및 더욱 상세하게는 (4b)의 화합물과 하나 이상의 상기-기재된 공단량체의 중합반응 또는 공-중합반응에 의해 수득된 폴리에스테르 케탈 중합체는 선형 또는 분지형 공중합체로서 얻을 수 있다. 분지제, 예를 들면, 셋 이상의 하이드록실 기를 가지는 글라이콜을 이용하여 분지형 폴리에스테르를 얻는 것이 가능하거나, 삼관능성 또는 복수관능성 카르복실산이 반응 혼합물에 함유되었다. 분지제 또는 공단량체가 사용되는 경우, 폴리에스테르 케탈 공중합체는 복수의 하이드록실 기, 예를 들면 둘 내지 여섯 개의 하이드록시 기를 말단으로 가질 수 있다.

[0115] 하이드록실 말단 기는 예를 들면 다관능성 이소시아네이트와의 반응에 의해 가교될 수 있다. 대안적으로, 하이

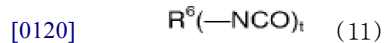
트록실 기는 당해 분야에 공지인 방법에 의해 유도되어 사슬-말단 반응성 기, 예를 들면 (메트)아크릴로일 기, 이소시아네이트 기, 또는 (메트)알릴 에스테르 기를 가지는 폴리에스테르 케탈 공중합체를 제공할 수 있다. 특히 폴리에스테르 케탈 공중합체가 분지형인 경우, 유도된 하이드록실 기를 가지는 중합체는 특정 반응성 기에 대해 공지인 방법을 이용하여 가교될 수 있다.

[0116] 하이드록실 말단 기는 적절한 산 촉매, 예를 들면 질퍼릭 또는 질폰산의 존재에서, 그리고 하나 이상의 산화방지제 및 이중 결합의 중합을 방지하기 위한 안정화제의 존재에서 (메트)아크릴릭 에스테르와의 반응, 또는 적절한 트랜스에스테르화 촉매의 존재에서 (메트)아크릴릭 에스테르와의 트랜스에스테르화에 의해 (메트)아크릴릭 에스테르로 전환될 수 있다. 유도된 공중합체는 가교(복수관능성 (메트)아크릴레이트 가교제와 함께 또는 없이)되거나 UV 또는 방사선 경화를 이용하여 추가로 중합될 수 있다. 그러한 (메트)아크릴릭 에스테르-말단 중합체는 광범위한 제품의 제조를 위한 접착제, 코팅제, 및 열경화 중합체로서 유용할 수 있다. 가교성 중합체는 상기 기재된 방법에 의해 제품으로 가공될 수 있고, 선택적으로 또 다른 중합체 및/또는 중합체 부가물과 당해 분야에 공지인 바와 같이 조합될 수 있다.

[0117] 또 다른 특정한 구체예에서, 단위체 (3a-f)를 포함하는 중합체는 하나 이상의 (메트)알릴 에스테르를 말단으로 하여 수득될 수 있고 여기서 R<sup>3</sup>은 -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> 또는 CH(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>이다. 중합체의 말단 기는 당해 분야에 공지인 수단을 이용하여 유도되어 (메트)알릴 에스테르를 제공할 수 있거나, (메트)알릴 알코올은 적어도 하나의 하이드록시 케탈 에스테르 (2a-f)를 포함하는 중합반응 혼합물에 포함될 수 있다. 또 다른 구체예에서, 중합반응 혼합물은 적어도 하나의 하이드록시 케탈 에스테르 (2a-f), (메트)알릴 알코올 또는 이의 반응성 유도체, 및 하이드록실 및/또는 카르복실 기, 예를 들어, 하이드록실-말단 선형 또는 분지형 폴리테르일 수 있는 적어도 두 개의 말단 기를 가지는 공단량체를 포함할 수 있다. 단편 (3a) 및/또는 (3b)를 포함하는 (메트)알릴 에스테르 말단의 중합체는 중합반응으로 잘 처리되며 다양한 접착제, 코팅제 및 열경화성 제품을 제조하기 위해 유용하다. 가교성 중합체는 상기 기재된 방법에 의해 제품으로 가공될 수 있고, 선택적으로 또 다른 중합체 및/또는 중합체 부가물과 당해 분야에 공지인 바와 같이 조합될 수 있다.

[0118] 특정한 구체예에서, 폴리에스테르 케탈 중합체는 하이드록실-말단 케탈 공중합체 (공중합체 폴리올)을 생성하기 위해, 임의의 화학식 (1), 상세하게는 (1a), 더욱 상세하게는 (1b)의 화합물, 화학식 (2a-f)의 화합물, 또는 화학식 (4), 상세하게는 (4a), 및 더욱 상세하게는 (4b)의 화합물과, 2 내지 6 하이드록실 기를 가지는 하나 이상의 폴리하이드릭 알코올, 및 이의 반응성 유도체와의 공-중합에 의해 수득되는 공중합체이다. 하이드록실 기는 가교될 수 있거나 상기 기재된 바와 같이 유도될 수 있다. 한 구체예에서, 공중합체 폴리올은 과량의 하나 이상의 폴리이소시아네이트와 반응하여 폴리올의 실질적으로 모든 하이드록실 기가 이소시아네이트와 반응하게 되어, 이소시아네이트-말단 케탈 공중합체를 제공할 수 있다. 과량의 이소시아네이트는 이후 선택적으로 증류에 의해 제거된다.

[0119] 대표적인 폴리이소시아네이트는 다음의 화학식 (11)를 가지며:



[0121] 여기서 t는 2 이상의 평균 값을 가지는 정수이고, R<sup>6</sup>은 t의 원자가를 가지는 유기 라디칼이다. R<sup>6</sup>은 적절한 원자의 치환되거나 치환되지 않은 탄화수소 기(즉, 알칼 또는 방향족 기)일 수 있다. 구체예에서, R<sup>6</sup>은 화학식 G<sup>1</sup>-Z-G<sup>1</sup>를 가지는 기이고 여기서 G<sup>1</sup>는 C1-12 알킬렌 또는 C6-12 아릴렌 기이고 Z는 -O-, -O-G<sup>2</sup>-O-, -CO-, -S-, -S-G<sup>2</sup>-S-, -SO- 또는 -SO<sub>2</sub>-이고, 여기서 G<sup>2</sup>는 C1-12 알킬렌 또는 C6-12 아릴렌 기이다. 화학식 (11)의 폴리이소시아네이트의 비-제한적 실시예는 유기 디이소시아네이트, 가령 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데카메틸렌 디이소시아네이트, 사이클로hexan-1,3- 및 -1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-2-이소시아네이트메틸 사이클로hexan, 1-이소시아네이트-3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸-사이클로hexan(이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 비스-(4-이소시아네이트사이클로hexyl)메탄, 2,4'-디사이클로hexyl-메탄 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스-(이소시아네이트메틸)-사이클로hexan, 비스-(4-이소시아네이트-3-메틸-사이클로hexyl)메탄, α, α, α', α'-테트라메틸-1,3- 및/또는 -1,4-자일릴렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)-이소시아네이트메틸 사이클로hexan, 2,4- 및/또는 2,6-헥사하이드로톨루일렌 디이소시아네이트, 1,3- 및/또는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 4,4'-디페닐-메탄 디이소시아네이트, 1,5-디이소시아네이트

이토 나프탈렌 및 이들중의 혼합물이다. 아닐린/포름알데히드 축합물을 포스겐화하여 수득되는 3 이상의 이소시아네이트 기를 포함하는 폴리이소시아네이트 가령, 4-이소시아네이토메틸-1,8-옥타메틸렌 디이소시아네이트 및 방향족 폴리이소시아네이트, 가령 4,4',4"-트리페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리페닐 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트가 또한 사용될 수 있다.

[0122] 또 다른 양태에서, 유기 디이소시아네이트는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이토-3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸사이클로헥산(이소포론 디이소시아네이트 또는 IPDI), 비스-(4-이소시아네이토사이클로헥실)메탄, α, α', α', α'-테트라메틸-1,3- 및/또는 -1,4-자일릴렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이토-1-메틸-4(3)-이소시아네이토메틸 사이클로헥산, 2,4- 및/또는 2,6-헥사하이드로톨루일렌 디이소시아네이트, 2,4- 및/또는 2,6-톨루일렌 디이소시아네이트, 및 2,4- 및/또는 4,4'-디페닐-메탄 디이소시아네이트를 포함한다.

[0123] 폴리이소시아네이트 성분은 이소시아누레이트, 우레트디온, 뷰레트, 우레탄, 알로파네이트, 카르보다이미드, 및/또는 옥사디아진트리온 기를 포함하는 폴리이소시아네이트 부가물을 비롯한 폴리이소시아네이트 부가물의 형태일 수 있다. 폴리이소시아네이트 부가물은 2 내지 6의 평균 관능기를 가지며 중량으로 5 내지 30%의 NCO 함량을 갖는다.

[0124] 이소시아누레이트 기-포함 폴리이소시아네이트는 DE-PS 2,616,416, EP-OS 3,765, EP-OS 10,589, EP-OS 47,452, U.S. 특허 제4,288,586호 및 U.S. 특허 제4,324,879호에 기재된 것과 같이 제조될 수 있다. 이소시아네이토-이소시아누레이트는 일반적으로 3 내지 3.5의 평균 NCO 관능기를 가지며 및 중량으로 5 내지 30%의 NCO 함량을 갖는다. 또 다른 양태에서, 이소시아네이토-이소시아누레이트는 중량으로 10% 내지 25%의 평균 NCO 함량을 갖는다. 역시, 또 다른 양태에서, 이소시아네이토-이소시아누레이트는 중량으로 15% 내지 25%의 평균 NCO 함량을 갖는다. 일부의 디이소시아네이트의 이소시아네이트 기를 적절한 촉매, 예를 들어, 트리알킬 포스핀 촉매의 존재에서 소중합하여 제조될 수 있고, 다른 지방족 및/또는 사이클로지방족 폴리이소시아네이트, 특히 방금 상기에 기재한 이소시아누레이트 기-포함 폴리이소시아네이트와 혼합으로 사용될 수 있는 우레트디온 디이소시아네이트. 물, 삼차 알코올, 일차 및 이차 모노아민, 및 일차 및/또는 이차 디아민과 같은 공-반응물질을 이용하여 U.S. 특허 제3,124,605호; 제3,358,010호; 제3,644,490호; 제3,862,973호; 제3,906,126호; 제3,903,127호; 제4,051,165호; 제4,147,714호; 또는 제4,220,749호에 개시된 공정에 따라 제조될 수 있는 뷰레트 기-포함 폴리이소시아네이트. 이들 폴리이소시아네이트는 중량으로 18 내지 22%의 NCO 함량 및 3 내지 3.5의 평균 NCO 관능성을 가질 수 있다. U.S. 특허 제3,183,112호에 개시된 공정에 따라 과량의 폴리이소시아네이트, 예를 들면, 디이소시아네이트를, 트리메틸을 프로판, 글리세린, 1,2-디하이드록시 프로판 및 이의 혼합물과 같은 400 미만의 분자량을 갖는 저분자량 글라이콜 및 폴리올과 반응시켜 제조할 수 있는 우레탄 기-함유 폴리이소시아네이트. 또 다른 양태에서, 우레탄 기-포함 폴리이소시아네이트는 중량으로 12 내지 20%의 NCO 함량을 가지고 2.5 내지 3의 평균 NCO 관능성을 갖는다. 알로파네이트 기-포함 폴리이소시아네이트는 U.S. 특허 제3,769,318호, 제4,160,080호 및 제4,177,342호에 개시된 과정에 따라 제조될 수 있다. 알로파네이트 기-포함 폴리이소시아네이트의 비-제한적 예는 중량으로 12 내지 21%의 NCO 함량을 가지고 2 내지 4.5의 평균 NCO 관능성을 갖는다. 이소시아누레이트 및 알로파네이트 기-포함 폴리이소시아네이트는 U.S. 특허 제5,124,427호, 제5,208,334호 및 제5,235,018호에 제시된 과정에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 그러한 폴리이소시아네이트는 이들 기를 약 10:1 내지 1:10 범위의 모노이소시아누레이트 기 대비 모노알로파네이트 기의 비율로 포함할 수 있다. 또 다른 양태에서, 그러한 폴리이소시아네이트는 이들 기를 약 5:1 내지 1:7의 범위의 모노이소시아누레이트 기 대비 모노알로파네이트 기의 비율로 포함할 수 있다. 카르보다이미드 기-포함 폴리이소시아네이트는 DE-PS 1,092,007, U.S. 특허 제3,152,162호 및 DE-OS 2,504,400, 2,537,685 및 2,552,350에 기재된 바와 같이 공지의 카르보다이미드화 촉매의 존재에서 디- 또는 폴리이소시아네이트를 소중합하여 제조될 수 있다. 옥사디아진트리온 기를 포함하는 폴리이소시아네이트는 U.S. 특허 제5,554,711호에 기재된 바와 같이 얻을 수 있다.

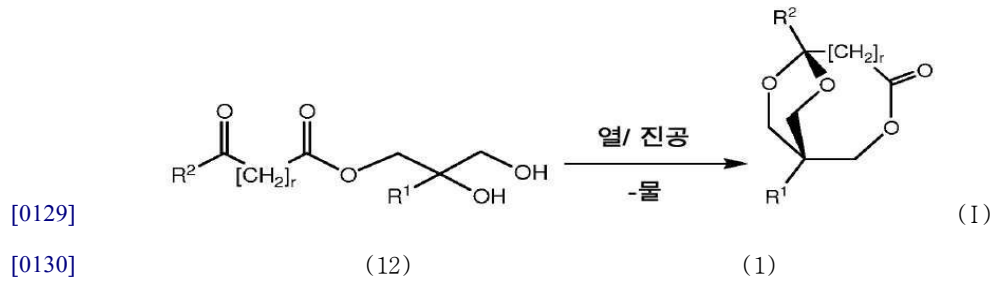
[0125] 그러한 이소시아네이트-말단 케탈 공중합체는 광범위한 산업적 응용 분야에 있어서 접착제, 코팅제, 탄성중합체 및 밀폐제의 제조에서 유용성을 갖는다. 산성 가수분해에 의한 분해로 형성된 주요 생성물의 생체적합성으로 인해, 이들 물질은 의학적 장치의 제작 또는 코팅을 위해 또는 약제학적 또는 농화학적 활성 작용제의 제어 방출을 위한 매트릭스 물질로서 유용할 수 있다. 이들은 또한 폴리우레탄 또는 폴리우레탄 분산의 제조를 위한 구성 성분으로서 유용하다.

[0126] 상기 기재된 바와 같이, 본 명세서에 기재된 중합체 및 공중합체는 다양한 응용 분야에서 유용할 수 있다. 따라서, 접착제 조성물은 접착성 제제(예를 들어, 용매, 접착제, 가교제, 및/또는 중합체 결합제) 및 화학식 (3a-f)의 단위체를 포함하는 중합체 또는 공중합체를 포함하고, 여기서 상기 중합체는 선택적으로 2-6개 말단 하이드록실, 메타크릴로일, 메탈릴 에스테르, 또는 이소시아네이트 기를 포함한다. 접착성 제제는 핫-멜트형, UV-경

화성, 방사선-경화성 또는 습기 경화성 접착제일 수 있고, 따라서 그러한 제제에서 사용을 위해 공지인 성분들을 포함할 수 있다. 코팅 조성물은 코팅 제제(예를 들어, 용매, 충전제, 색소, 가교제, 및/또는 중합체 결합제) 및 화학식 (3a-f)의 단위체를 포함하는 중합체 또는 공중합체를 포함하고, 여기서 상기 중합체는 선택적으로 2-6개 말단 하이드록실, 메타크릴로일, 메탈릴 에스테르, 또는 이소시아네이트 기를 포함한다.

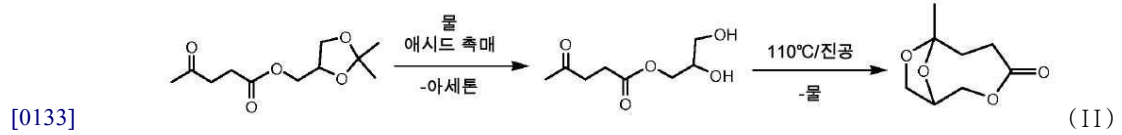
[0127] 본 명세서에 기재된 중합체 및 공중합체는 열가소성 또는 열경화성으로서 유용할 수 있고 따라서 제품을 형성하기 위해 사용된다. 구체예에서, 상기 중합체는 기계적인 발포제 또는 화학적 또는 물리적 기포제를 이용하여 발포될 수 있다. 이소시아네이트-말단 중합체는 특히 부드럽거나 단단한 폴리우레탄 폼의 제조에서 사용될 수 있다.

[0128] 추가로 본 명세서에서 화학식 (1), 상세하게는 (1a), 더욱 상세하게는 (1b)의 화합물이 이어지는 대안적인 경로가 개시된다. 상기 구체예에서, 트리메틸올 (12)을 이용하여 에스테르화된 옥소카르복실산은 축합되어 도식 (I)에 나타난 락톤 (1)을 형성한다.



[0131] 여기서 r은 1-4이고 및 각각의 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C1-10 알킬 또는 C2-10 알케닐이다.

[0132] 축합은 예를 들면, 열(예를 들어, 30-150°C)의 존재에서, 예를 들면 진공을 통한 물의 제거와 함께 수행될 수 있다. 에스테르화된 카르복실산은 도식 II의 특정 구체예에서 예시된 바와 같이 상응하는 케탈을 애시드-촉매 분해하여 얻을 수 있다.



[0134] 도식 II에서, 솔케탈 레블리네이트를 산 촉매의 존재에서 물로 처리하여 디올을 제공했다. 물을 제거하기에 효과적인 조건, 예를 들면 진공하에 디올을 가열하여 디올 부분을 가진 옥소기를 케탈화한다.

[0135] 화학식 (1) 및 (4)의 화합물은 리빙(living) 중합 과정에서 사용되어 중합체를 생성할 수 있다. 한 구체예에서, 리빙 중합반응은 장점이 될 수 있는데, 이는 각각의 중합체 사슬이 전파(propagating) 종의 일정 농도와 대략 동일한 시간 및 본질적으로 일정한 속도에서 성장을 시작하기 때문이다. 최종 결과물은 매우 낮은 다분산성 지수를 가지는 중합체이다. 따라서 리빙 중합반응은 단분산 중합체, 블록 공중합체, 관능화 중합체, 및 다양한 모양 및 크기를 만드는데 사용될 수 있다는 장점을 갖는다. 화학식 (1) 및 (4)의 화합물은 락타이드, 글라이콜라이드 비스-락톤, 1,4-디옥산-2-온, 3-, 5-, 및 6-위치에 선택적인 C1-6알킬 또는 C6-12 아틸 치환기를 가지는 1,4-디옥산-2-온, 2-옥세판논, 디옥세판논 단량체, 예를 들어, 4-디오안-2-온, 1,5-디옥세판-2-온, 및 4-메틸-1,5-디옥세판-2-온 엡실론-카프로락톤, 트리메틸렌 카르보네이트, 디메틸렌 카르보네이트 단량체, 등과 같은 다른 단량체와 함께 상기 공정에서 공중합될 수 있다. 폴리(에스테르 에테르)는 폴리에테르로 개시되는 락톤의 두-단계 고리-열림 리빙 중합반응에 의해 제조될 수 있다. 리빙 중합을 위해 적절한 조건 및 촉매는 공지이고, N-헥테로사이클릭 카르벤, 사이클로덱스트린, 및 금속 촉매 가령, 틴(II) 2-에틸헥사노에이트, 스테너스 (II) 옥타오에이트, 그룹 4 전이 금속 하이드라이드, 예를 들면, 비스(사이클로펜타디에닐)지르코늄(IV) 클로라이드 하이드라이드, 및 다양한 이질성 고정 촉매를 포함한다. 상기 중합체 또는 공중합체는 예를 들면, 상기 기재된 바와 같은 제품의 제조에 사용될 수 있다.

[0136] 특정 양태에서, 화학식 (1) 또는 (4)의 락톤 화합물의 리빙 중합반응은 시스 배열 및 약 100의 단위체 초과를 갖는 단위체 (2a), 상세하게는 (2c), 더욱 상세하게는 (2e)을 90% 이상으로 포함하는 중합체의 제조에서 유용하다. 또 다른 양태에서 그러한 중합체는 단위체 (2a), (2c), 또는 (2e)를 99% 이상으로 포함한다. 추가적으로, 단위체 (2a), (2c), 또는 (2e)를 90% 또는 99% 이상 포함하는 그러한 중합체는 약 200을 넘는 n의 평균 값을 가

질 수 있다. 또한, 단위체 (2a), (2c), 또는 (2e)를 90% 또는 99% 이상 포함하는 그러한 중합체는 약 400을 넘는 n의 평균 값을 가질 수 있다. 그러한 중합체는 재생가능한 생물자원 원천으로부터 유래된 높은 함량의 탄소를 가지는 유용한 열가소성 중합체이고, 투명하게 제조될 수 있다.

- [0137] 본 명세서에서 사용된, 단수 형태 "a," "an," 및 "the"는 문맥에서 달리 명백히 지시하지 않는 한, 복수 형태를 물론 포함하는 것으로 의도된다. 동일한 성분 또는 특성에 대해 가리킨 모든 범위의 중점은 수식어 "사이"가 사용된 경우를 제외하고는 중점을 포함하며 독립적으로 조합가능(combinable)하다. 양과 관련하여 사용된 수식어 "약"은 언급된 값을 포함하며 문맥을 통해 지시된 의미를 갖는다(예를 들면, 특정 양의 측정과 관련된 오차의 정도를 포함함). "조합"은 배합물, 혼합물, 합금, 반응 생성물, 등을 포함한다.
- [0138] 일반적으로, 조성물 또는 방법은 대안적으로 개시된 임의의 적절한 성분 또는 단계를 포함하거나, 이것으로 구성되거나, 이것을 필수적으로 포함하여 구성될 수 있다. 본 발명은 추가적으로, 또는 대안적으로, 선행 기술 조성물에서 사용된 임의의 성분, 물질, 요소, 어쥬먼트, 또는 중, 또는 단계, 또는 다르게는 본 청구 범위의 작용 및/또는 목적의 성취를 위해 필요하지 않은 것이 전혀 없거나 실질적으로 없도록 실시될 수 있다.
- [0139] 달리 규정되지 않는 한, 사용된 모든 용어(기술 및 과학 용어 포함)는 본 발명이 속하는 분야의 당업자에 의해 흔히 이해되는 동일한 의미를 갖는다. 화합물은 표준 명명법을 이용하여 기재된다. 임의의 지칭된 기에 의해 치환되지 않은 임의의 위치는 이의 원자가가 언급된 결합, 또는 수소 원자에 의해 채워진 것으로 이해된다. 두 글자 또는 심볼 사이에 있지 않은 대쉬 ("-")는 치환기를 위한 부착점을 가리키기 위해 사용된다. 예를 들면, -CHO는 카르보닐 기의 탄소를 통해 부착된다.
- [0140] "알킬"은 특정 수의 탄소 원자를 가지는 직선형 또는 분지형 사슬 포화된 지방족 탄화수소를 의미한다. "알케닐"은 특정 수의 탄소 원자 및 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 직선형 또는 분지형 사슬 지방족 탄화수소를 의미한다. "알킬렌"은 특정 수의 탄소 원자를 가지는 직선형 또는 분지형 2가 지방족 탄화수소기를 의미한다. "아릴"은 모든 고리 구성원이 탄소이고 하나의 고리가 방향족인 사이클릭 부분을 의미한다. 하나 이상의 고리가 존재할 수 있고, 임의의 부가적인 고리는 독립적으로 방향족이거나, 포화되거나 부분적으로 불포화될 수 있고, 및 융합되거나, 연결되거나(pendant), 스피로사이클릭 또는 이들중의 조합일 수 있다. "아릴 알킬렌"은 두 아릴 기 모두에 결합된 알킬렌 기에 공유적으로 결합된 아릴 기를 가지는 기를 의미하고 상기 위치는 치환된다. 상기 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 기를 모두 포괄한다. 상기 용어 (메트)알릴은 알릴 및 메탈릴 기를 모두 포괄한다.
- [0141] 모든 언급된 특허, 특허 출원, 및 다른 참고 문헌은 전체가 참고 문헌으로 포함된다.
- [0142] 본 발명의 구체예가 예시되고 설명되었지만, 이는 이들 구체예가 본 발명의 모든 가능한 형태를 예시하고 설명하는 것으로 의도되지 않는다. 그보다는, 명세서에서 사용된 단어들은 제한보다는 설명을 위한 단어이며, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양한 변화가 만들어질 수 있음이 이해된다.